

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006521

International filing date: 28 March 2005 (28.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: US  
Number: 60/559,428  
Filing date: 06 April 2004 (06.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

12. 5. 2005

PA 1278483



# THE UNITED STATES OF AMERICA

**TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:**

**UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE**

**United States Patent and Trademark Office**

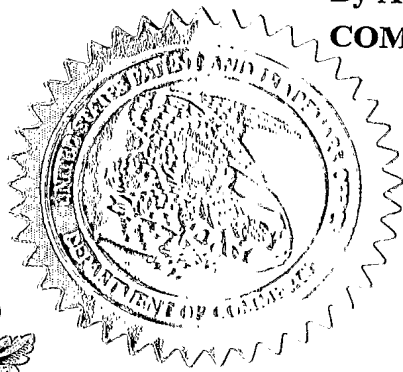
**February 01, 2005**


**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

**APPLICATION NUMBER: 60/559,428**

**FILING DATE: April 06, 2004**

**By Authority of the  
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**



  
**H. L. JACKSON**  
Certifying Officer

**PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT COVER SHEET**  
This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT under 37 CFR 1.53(c).

| INVENTOR(S)  |                        |   |   |
|--|------------------------|---|---|
| Given Name (first and middle [if any])   | Family Name or Surname | Residence<br>(City and either State or Foreign Country) |   |
| Hiromoto OHNO  |                        | Kawasaki  | Japan   |
| Toshio OHI   |                        | Tokyo   | Japan   |
|  |                        |   |   |
| <input type="checkbox"/> Additional inventors are being named on the _____ separately numbered sheet(s) attached hereto  |                        |   |   |
| TITLE OF THE INVENTION (500 characters max)  |                        |   |   |
| PROCESS FOR PRODUCING 1,1,1,2-TETRAFLUOROETHANE AND/OR PENTAFLUOROETHANE AND USE THEREOF   |                        |   |   |
| CORRESPONDENCE ADDRESS   |                        |   |   |
| Direct all correspondence to the address for SUGHRUE MION, PLLC filed under the Customer Number listed below:  |                        |   |   |
| WASHINGTON OFFICE<br><b>23373</b><br>CUSTOMER NUMBER   |                        |   |   |
| ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)  |                        |   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Specification<br>(Japanese Language)      Number of Pages <u>nine (9)</u> <input type="checkbox"/> CD(s), Number      _____  |                        |   |   |
| <input type="checkbox"/> Drawings      Number of Sheets      _____ <input type="checkbox"/> Other (specify)      _____   |                        |   |   |
| <input type="checkbox"/> Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76   |                        |   |   |
| METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT   |                        |   |   |
| <input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27.  |                        |   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account.                      |                        |   | <b>FILING FEE<br/>AMOUNT (\$)</b><br><br>\$160.00 |
| <input type="checkbox"/> The USPTO is hereby authorized to charge the Provisional filing fees to our Deposit Account No. 19-4880. The USPTO is directed and authorized to charge all required fees, except for the Issue Fee and the Publication Fee, to Deposit Account No. 19-4880. Please also credit any overpayments to said Deposit Account. |                        |   |   |
| The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.  |                        |   |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> No.  |                        |   |   |
| <input type="checkbox"/> Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:<br>_____  |                        |   |   |

Respectfully submitted,

SIGNATURE Sheldon L. Landsman, Reg. No. 25,430DATE April 6, 2004TYPED or PRINTED NAME Bruce E. KramerREGISTRATION NO. 33,725TELEPHONE NO. (202) 293-7060DOCKET NO. P80874

**USE ONLY FOR FILING A PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT**

【書類名】 明細書

【発明の名称】 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンの製造方法およびその用途

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンの製造方法およびその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン ( $\text{HFC}-134\text{a}$  または  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ) およびペンタフルオロエタン ( $\text{HFC}-125$  または  $\text{CF}_3\text{CHF}_2$ ) の製造方法として、従来から以下の方法が知られている。

【0003】

1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの製造方法としては、例えば、トリクロロエチレンとフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に反応させて製造する方法が知られている。また、ペンタフルオロエタンの製造方法としては、テトラクロロエチレンとフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に反応させて製造する方法が知られている。これらの方法によって1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンやペンタフルオロエタンを製造する場合、用いる反応条件によって様々な不純物が副生物として生成する。これらの不純物は、例えば、 $\text{CF}_2=\text{CClF}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ 、 $\text{CHF}=\text{CClF}$ 、 $\text{CClF}=\text{CHCl}$ 、 $\text{CHCl}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CClF}$ 等の不飽和化合物を含み、また $\text{CCl}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CH}_2\text{ClF}$ 、 $\text{CH}_2\text{ClCClF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CClF}_2$ 等のクロロフルオロカーボン類、 $\text{CH}_2\text{F}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_3$ 、 $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$ 等のハイドロフルオロカーボン類を含む。

【0004】

これらの不純物のうち、ハイドロフルオロカーボン類は少量であれば問題はないが、不飽和化合物およびクロロフルオロカーボン類の含有量はできるだけ減少させることが必要であり、分別蒸留等によってある程度除去することができる。しかしながら、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよびペンタフルオロエタンと沸点が近似している不純物を分別蒸留によって実質的に存在しない低レベルまで除去することは極めて困難であり、また共沸組成物や共沸様組成物を形成する不純物を除去することも同様に困難である。このため、この問題を解決する方法として種々のプロセスが提案されている。

【0005】

例えば、塩化水素をある程度除去した粗 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 中に不純物として含まれる不飽和化合物（主として $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ ）をフッ素化触媒の存在下に、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ と共沸組成成分のフッ化水素と反応させて精製する方法（特開平6-184015号公報）が知られている。しかしながら、この方法は、目的物である $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 中に含まれる中間体の2-クロロ-1, 1, 1-トリフルオロエタン ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ) の脱ハロゲン化反応によって不飽和化合物が生成し、またフッ素化触媒の寿命が短くなる等の技術的課題を残している。

【特許文献1】 特開平6-184015号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、前記のような従来技術の課題を解決するための新規な1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンの製造方法およびその用途を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記の事情に鑑み、工業的に実施可能でかつ経済的な1, 1, 1, 2-

テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンの製造方法を開発すべく鋭意検討した結果、トリクロロエチレンおよび／またはテトラクロロエチレンとフッ化水素とを反応させて得られる粗生成物が、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンを含む主生成物、該主生成物との共沸組成分のフッ化水素、および少なくとも不飽和化合物を含む不純物成分からなり、該粗生成物を精製する工程を行うことによって高純度の1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンを製造する方法において、前記精製工程が、前記粗生成物に新たにフッ化水素を添加した混合物をフッ素化触媒と気相で接触させて、前記粗生成物に含まれる不飽和化合物の含有量を低減させる工程と、蒸留工程とを含む方法を用いることにより前記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、例えば、以下の(1)～(13)の手段を含む。

【0009】

(1) トリクロロエチレンおよび／またはテトラクロロエチレンとフッ化水素とを反応させて得られる粗生成物が、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンを含む主生成物、該主生成物との共沸組成分のフッ化水素、および少なくとも不飽和化合物を含む不純物成分からなり、該粗生成物を精製する工程を行うことによって高純度の1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンを製造する方法において、前記精製工程が、前記粗生成物に新たにフッ化水素を添加した混合物をフッ素化触媒と気相で接触させて、前記粗生成物に含まれる不飽和化合物の含有量を低減させる工程と、蒸留工程とを含むことを特徴とする1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンの製造方法。

【0010】

(2) 前記粗生成物に不純物として含まれる塩化水素の含有量が2モル%以下である前記(1)に記載の製造方法。

【0011】

(3) 前記粗生成物に含まれる1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンの濃度が70モル%以上である前記(1)または(2)に記載の製造方法。

【0012】

(4) 前記不飽和化合物が、1, 1-ジフルオロ-2-クロロエチレン、1, 2-ジフルオロ-1-クロロエチレン、1-クロロ-2-フルオロエチレン、1, 1, 2-トリフルオロエチレンおよび1-クロロ-1, 2, 2-トリフルオロエチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である前記(1)～(3)のいずれかに記載の製造方法。

【0013】

(5) 前記フッ素化触媒が、Cu、Mg、Zn、Pb、V、Bi、Cr、In、Mn、Fe、Co、NiおよびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む前記(1)～(4)のいずれかに記載の製造方法。

【0014】

(6) 前記混合物と前記フッ素化触媒との接触温度が130～280℃の範囲である前記(1)～(5)のいずれかに記載の製造方法。

【0015】

(7) 前記粗生成物が、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを含む主生成物、該主生成物との共沸組成分のフッ化水素、および少なくとも不飽和化合物を含む不純物成分からなり、前記粗生成物に新たにフッ化水素を添加した混合物をフッ素化触媒と気相で接触させて、前記粗生成物に含まれる不飽和化合物の含有量を低減させる前記(1)～(6)のいずれかに記載の製造方法。

【0016】

(8) 前記混合物と前記フッ素化触媒との接触温度が130～200℃の範囲である前記(7)に記載の製造方法。

【0017】

(9) 前記蒸留工程においてフッ化水素を分離し、分離されたフッ化水素を前記粗生成物を得る工程に再循環する前記(1)～(8)のいずれかに記載の製造方法。

【0018】

(10) 前記(1)～(9)のいずれかに記載の製造方法によって得られる1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンであって、塩素含有化合物の総含有量が2 vol ppm以下であることを特徴とする1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン。

【0019】

(11) 前記(10)に記載の1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンとフッ素ガスとを、希釈ガスの存在下に反応させることを特徴とするペンタフルオロエタンおよび／またはヘキサフルオロエタンの製造方法。

【0020】

(12) 前記(11)に記載の製造方法によって得られるペンタフルオロエタンおよび／またはヘキサフルオロエタンを含むことを特徴とするエッチングガス。

【0021】

(13) 前記(11)に記載の製造方法によって得られるペンタフルオロエタンおよび／またはヘキサフルオロエタンを含むことを特徴とするクリーニングガス。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタン中に含まれる不飽和・不純物の含有量を低減させて、低温用冷媒、エッチングガスやクリーニングガスとして有利に利用できる1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンを得るための工業的に有利な製造方法およびその用途を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明について詳しく説明する。

【0024】

CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Fの製造方法としては、例えば、トリクロロエチレンとフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に、2段階で反応させて製造する方法が知られている。また、CF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>の製造方法としては、例えば、テトラクロロエチレンとフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に、2段階で反応させて製造する方法が知られている。これらの方法を用いてCF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>FやCF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>を製造すると、一般に行なわれている蒸留操作等の精製を行った場合であっても、目的物であるCF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>FやCF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>と分離することが困難な不純物が含まれる。これらの不純物としては、例えば、前述の不飽和化合物類、クロロフルオロカーボン類、ハイドロフルオロカーボン類等が挙げられ、これらの不純物はできる限り除去して高純度化する必要がある。

【0025】

本発明の1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンの製造方法は、トリクロロエチレンおよび／またはテトラクロロエチレンとフッ化水素とを反応させて得られる粗生成物が、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンを含む主生成物、該主生成物との共沸組成分のフッ化水素、および少なくとも不飽和化合物を含む不純物成分からなり、該粗生成物を精製する工程を行うことによって高純度の1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよび／またはペンタフルオロエタンを製造する方法において、前記精製工程が、前記粗生成物に新たにフッ化水素を添加した混合物をフッ素化触媒と気相で接触させて、前記粗生成物に含まれる不飽和化合物の含有量を低減させる工程と、蒸留工程とを含むことを特徴とする。

【0026】

ハイドロフルオロカーボン類の多くの化合物は、フッ化水素と共沸混合物を形成することが知られている。CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>FやCF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>もフッ化水素と共沸混合物を形成し

、例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ とフッ化水素の共沸混合物のモル比は、 $\text{HF}/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ＝約0.12である。例えば、前述した特開平6-184015号公報には、この共沸混合物と、例えば、1,1-ジフルオロ-2-クロロエチレン( $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ )のような不飽和化合物を含む混合物を、200～380℃の温度でクロム系触媒と接触させて不飽和化合物を低減させる方法が記載されている。しかしながら、接触温度が高くなると前記の混合物中に含まれる2-クロロ-1,1,1-トリフルオロエタン( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ )の脱ハロゲン化反応によって1,1-ジフルオロ-2-クロロエチレンが副生物として生成し、それに伴って触媒表面のコッキングが進行して触媒寿命が短くなる等の課題を有していた。本発明では、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ および/または $\text{CF}_3\text{CHF}_2$ を含む主生成物と主生成物との共沸組成分のフッ化水素、および1種以上の不飽和化合物を含む不純物成分を含む混合物中に、新たにフッ化水素を添加し、気相状態でフッ素化触媒と接触させることにより、目的物をロスすることなく、不飽和化合物の含有量を低減し、さらに触媒寿命を長くすることができるという利点を得られる。

【0027】

トリクロロエチレンとフッ化水素とを反応させた後に粗精製工程を行って得られる $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 粗生成物には、共沸組成分のフッ化水素、1種以上の不飽和化合物、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ の製造中間体の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ が含まれる。通常、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ の濃度は約10モル%以下であり、目的物である $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ の濃度は約70モル%以上である。中間体の $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ もまたフッ化水素と共沸混合物を形成し、その共沸混合物のモル比は $\text{HF}/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ＝約1.0である。

【0028】

また、不飽和化合物の総含有量は、使用する触媒や反応条件によって異なるが、一般には0.4～0.9モル%程度であり、不飽和化合物としては1,1-ジフルオロ-2-クロロエチレン、1,2-ジフルオロ-1-クロロエチレン、1-クロロ-2-フルオロエチレン、1,1,2-トリフルオロエチレンおよび1-クロロ-1,2,2-トリフルオロエチレンが挙げられる。新たに添加するフッ化水素の量は、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ とフッ化水素の共沸混合物のモル比が $\text{HF}/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ＝約0.12であるので、それ以上となるように添加することが好ましく、例えば、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ とのモル比で $\text{HF}/\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ＝0.3以上となるように添加することが好ましい。フッ化水素の添加量を多くすれば不飽和化合物へのフッ化水素の付加反応が進行しやすく、また反応温度を下げることができる。これは、副生物の生成を抑制し、目的物のロスを低減することや触媒の寿命を長くすることができる等の大きな利点となる。また、粗生成物が $\text{CF}_3\text{CHF}_2$ である場合は、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2$ とフッ化水素の共沸混合物のモル比が $\text{HF}/\text{CF}_3\text{CHF}_2$ ＝約0.1であり、新たに添加するフッ化水素の量は $\text{CF}_3\text{CHF}_2$ とのモル比が $\text{HF}/\text{CF}_3\text{CHF}_2$ ＝0.2以上となるように添加することが好ましい。本発明の方法において、粗生成物に新たにフッ化水素を添加した混合物をフッ素化触媒と気相で接触させる工程は、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ および $\text{CF}_3\text{CHF}_2$ を、それぞれ単独でフッ化水素と混合してフッ素化触媒と接触させてもよいし、2つの化合物が混合された状態でフッ化水素との混合物を形成してフッ素化触媒と接触させてもよいが、2つの化合物を混合した状態でフッ素化触媒と接触させ、その後蒸留して分離する方法が好ましい。また、新たに添加するフッ化水素の供給方法としては、一括供給方式と分割供給方式のどちらも選択可能である。

【0029】

本発明の方法において用いられるフッ素化触媒は、フッ素化反応に対して触媒作用を有するものであればよく、触媒としては、周期表の1B族、2A族、2B族、4B族、5A族、5B族、6A族、7A族および8族の金属化合物で、Cu、Mg、Zn、Pb、V、Bi、Cr、In、Mn、Fe、Co、NiおよびAlからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を含むフッ素化触媒であって、例えば、3価の酸化クロムを主成分とする塊状型触媒、あるいはアルミナ、フッ化アルミニウムまたは活性炭を担体として用いる担持型触媒のどちらをも選択することができる。フッ素化触媒の調製法としては、通常の方法が適用できるが、例えば、塩化コバルト水溶液にアルミナを含浸した後、乾燥し、空気流

通下で焼成を行って製造することができる。このように調製した触媒は反応に使用する前段で、窒素および／またはフッ化水素を用いて活性化することが好ましい。

【0030】

粗生成物とフッ素化触媒を接触させる温度は130～280℃の範囲が好ましく、130～200℃の範囲がより好ましい。130℃より低い温度では不飽和化合物の反応速度が遅くなる傾向があり、280℃より高い温度では前記のような副反応の割合が増加する傾向が見られる。

【0031】

粗生成物に不純物として含まれる塩化水素の含有量は2モル％以下であることが好ましい。塩化水素の含有量が2モル％より多いと不純物が増加する傾向が見られる。

【0032】

粗生成物とフッ素化触媒を接触させた後、共沸成分のフッ化水素と新たに添加したフッ化水素の少なくとも一部は蒸留工程で分離され、分離されたフッ化水素は粗生成物を得る工程に再循環されることが好ましい。CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Fは蒸留によって分離精製することができるので、不飽和化合物や含塩素化合物をほとんど含まない高純度なCF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Fを収率よく得ることができ、塩素含有化合物の総含有量を2 vol ppm以下とすることができる。

【0033】

CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F中に含まれる不純物の含有量の測定は、ガスクロマトグラフ（GC）法のTCD法、FID法あるいはガスクロマトグラフー質量分析計（GC-MS）法等により行うことができる。

【0034】

また、このような高純度の1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンとフッ素ガスとを、希釈ガスの存在下に反応させることにより、ペンタフルオロエタンおよび／またはヘキサフルオロエタンを製造することができる。本発明の製造方法によれば、ペンタフルオロエタンおよびヘキサフルオロエタンの製造原料となる1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンは不純物として含まれる塩素含有化合物の総含有量が極めて少ないので高純度のペンタフルオロエタンおよびヘキサフルオロエタンを製造することができる。例えば、ペンタフルオロエタンは99.9998 vol %以上の純度とすることができる。

【0035】

次に、上記の製造方法を用いて得られる高純度のペンタフルオロエタンおよびヘキサフルオロエタンの用途について説明する。高純度のペンタフルオロエタンは、例えば、He、N<sub>2</sub>、Ar等の不活性ガス、およびO<sub>2</sub>あるいはNF<sub>3</sub>等のガスとの混合ガス（以下においては「ペンタフルオロエタン製品」ということがある）は、半導体デバイス製造工程の中のエッチング工程におけるエッチングガスとして使用することができる。また、高純度のヘキサフルオロエタンは半導体デバイス製造工程におけるクリーニングガスとして使用することができる。

【実施例】

【0036】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0037】

粗1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの調製例（原料例1）

トリクロロエチレン（CCl<sub>2</sub>=CHCl）を出発原料とし、クロム系フッ素化触媒の存在下に、気相でフッ化水素と反応させて主として中間体であるCF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Clを得、これをクロム系フッ素化触媒が充填されている別の反応器に導入してさらにフッ化水素と反応させる2段階の反応を行った。粗精製工程を経て得られた粗1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを分析したところ、次のような組成を有していた。

【0038】

CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F      81.2080      CHCl=CHF      0.0020



|                                    |        |                                   |        |
|------------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl | 6.2400 | CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>   | 0.5630 |
| CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>   | 0.5320 | CF <sub>3</sub> CHClF             | 0.5310 |
| CHF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>  | 0.1600 | CF <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub> | 0.0540 |
| CF <sub>2</sub> =CHCl              | 0.6420 | HF (フッ化水素)                        | 9.5060 |
| HCl (塩化水素)                         | 0.5620 |                                   |        |

単位: mol %

## 粗ペンタフルオロエタンの調製例 (原料例2)

テトラクロロエチレン (CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>) を原料としてクロム系触媒の存在下、気相でフッ化水素と反応させて主として中間体であるCF<sub>3</sub>CHCl, およびCF<sub>3</sub>CHClFを得、これをクロム系フッ素化触媒が充填されている別の反応器に導入してフッ化水素と反応させる2段階の反応を行った。粗精製工程を経て得られた粗ペンタフルオロエタンを分析したところ、次のような組成を有していた。

【0039】

|                                   |         |                                   |        |
|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|--------|
| CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>  | 86.9712 | CF <sub>3</sub> CHClF             | 3.8204 |
| CF <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub> | 0.0051  | CF <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub> | 0.3121 |
| CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>   | 0.0161  | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>    | 0.0121 |
| CF <sub>2</sub> =CClF             | 0.0241  | CF <sub>2</sub> =CHF              | 0.0012 |
| HF                                | 8.3276  | HCl                               | 0.4820 |
| その他                               | 0.0281  |                                   |        |

単位: mol %

## 触媒の調製例1 (触媒例1)

10Lの容器に純水0.6Lを入れて攪拌し、この中に純水1.2Lに452gのCr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>Oと42gのIn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>O (nは約5)を溶かした溶液と、0.31Lの28%アンモニア水とを、反応液のpHが7.5~8.5の範囲内になるように、2種の水溶液の流量をコントロールしながら約1時間かけて滴下した。得られたスラリーを濾別し、濾別した固形物を純水でよく洗浄した後、120℃で12時間乾燥した。乾燥した固形物を粉碎後、黒鉛と混合し、打錠成型器によってペレットを作成した。このペレットを窒素気流下に、400℃で4時間焼成して触媒前駆体とした。次に、触媒前駆体をインコネル製反応器に充填し、フッ化水素を用いて350℃でフッ素化処理 (触媒の活性化) を行ない、触媒を調製した。

【0040】

## 触媒の調製例2 (触媒例2)

塩化クロム (CrCl<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O) 191.5gを純水132mlに投入し、湯浴上で70~80℃に加熱して溶解した。溶液を室温まで冷却後、活性アルミナ (日揮ユニバーサル (株) NST-7) 400gを浸漬して、アルミナに触媒液を全量吸収させた。次いで、触媒液で濡れた状態のアルミナを90℃の湯浴上で乾燥し、乾固した。乾固した触媒を空気循環型の熱風乾燥器で110℃で3時間乾燥し、乾燥触媒をSUS製容器に充填し、空気流通下に400℃まで昇温して、触媒前駆体を作成した。触媒のフッ素化処理 (触媒の活性化) を触媒の調製例1と同様な手順、条件で実施し、触媒を調製した。

【0041】

## 触媒の調製例3 (触媒例3)

触媒例2に第2成分として塩化亜鉛 (ZnCl<sub>2</sub>) 16.6gを添加した以外は、触媒の調製例2と同様な手順、操作で実施し、触媒を調製した。

【0042】

## 比較例

内径1インチ、長さ1mのインコネル600型反応器に触媒の調製例1で得られた触媒 (触媒例1) 80mlを充填し、窒素ガスを流しながら反応器温度を180℃に保持し、粗1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (原料例1) を反応器に導入し、その後窒素ガスの供給を停止し、粗1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンのみを触媒に72NL/hで供給し、約4時間後、排出ガスをアルカリ水溶液で酸分除去後、ガス組成をガスクロ

マトグラフを用いて分析したところ、次のような組成を有していた。

【0043】

|                                    |         |                                    |        |
|------------------------------------|---------|------------------------------------|--------|
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F  | 90.2993 | CHCl=CHF                           | 0.0003 |
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl | 7.6247  | CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>    | 0.6260 |
| CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>   | 0.5916  | CF <sub>3</sub> CHClF              | 0.5904 |
| CHF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>  | 0.1779  | CF <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>  | 0.0601 |
| CF <sub>2</sub> =CHCl              | 0.0278  | CH <sub>2</sub> ClCHF <sub>2</sub> | 0.0019 |

単位：mol %

上記の分析結果から明らかなように粗1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン中の不飽和化合物の転化率は約95.8%であり、完全に除去できていないことが分かる。

【0044】

次に、上記の条件で反応を継続し、2400時間後、排出ガスの組成を分析したところ、CF<sub>2</sub>=CHClの含有量が増加したことが認められ、不飽和化合物の転化率は約93%に低下した。この時点で反応を停止し、触媒を取り出して表面観察をおこなったところ、カーボン（黒色）の触媒表面への付着が認められた。

【0045】

#### 実施例1

内径1インチ、長さ1mのインコネル600型反応器に比較例と同様に、触媒の調製例1で得られた触媒（触媒例1）80mlを充填し、窒素ガスを流しながら反応器温度を180℃に保持し、反応器入り口よりフッ化水素を10NL/hr供給し、次いで粗1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（原料例1）を反応器に72NL/hrで供給し、その後窒素ガスの供給を停止し、約4時間後、排出ガスをアルカリ水溶液で酸分除去後、ガス組成をガスクロマトグラフを用いて分析したところ、次のような組成を有していた。

【0046】

|                                    |         |                                    |         |
|------------------------------------|---------|------------------------------------|---------|
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F  | 90.2998 | CHCl=CHF                           | <0.0001 |
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl | 7.6524  | CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>    | 0.6259  |
| CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>   | 0.5918  | CF <sub>3</sub> CHClF              | 0.5902  |
| CHF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub>  | 0.1777  | CF <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub>  | 0.0600  |
| CF <sub>2</sub> =CHCl              | <0.0001 | CH <sub>2</sub> ClCHF <sub>2</sub> | 0.0020  |

単位：mol %

分析結果から明らかなように、新たにフッ化水素を粗1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンに添加することにより不飽和化合物の転化率は約99.9%となった。

【0047】

次に、上記のアルカリ水溶液で酸分除去後のガスをシリンダーを冷却しながら回収し、蒸留することによって低沸カットおよび高沸カットを行い、高純度の1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを得て、純度分析をガスクロマトグラフ（TCD法、FID法）およびガスクロマトグラフー質量分析計（GC-MS法）を用いて分析したところ、次のような組成を有していた。

【0048】

|                                   |         |                                   |        |
|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|--------|
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F | 99.9956 | CHF <sub>2</sub> CHF <sub>2</sub> | 0.0042 |
| 含塩素化合物                            | <0.0002 |                                   |        |

単位：vol %

上記の結果から明らかなように、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン中には含塩素化合物は2vol ppm以下であり、異性体である1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンを併せれば純度は約99.999vol %以上となる。

【0049】

また、上記の粗1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンの精製反応を同様な条件で継続し、2400時間後排出ガスの組成を分析したところ、比較例で見られたようなCF<sub>2</sub>=CHClの増加は認められず、不飽和化合物の転化率も約99%以上を維持していた。

【0050】

この時点で比較例と同様に反応を停止し、触媒を取り出して表面観察を行なったところ、カーボンの付着は認められなかった。その後、触媒を反応器に再充填し、さらに2000時間、同様な条件で反応を継続したが、不飽和化合物の転化率は約99%以上を維持していた。

## 【0051】

## 実施例2

内径20.6mmφ、長さ500mmのインコネル600製反応器（電気ヒーター加熱方式：フッ素ガスで温度500℃で不動態化処理を実施済）に窒素ガスを30NL/hr流し、280℃に昇温した。次いで、希釈ガスとしてフッ化水素を50NL/hr流し、さらに分岐した希釈ガスのガス流の一方へ実施例1で得られた1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを1.8NL/hr流した。その後、同様に分岐した希釈ガスのガス流のもう一方へフッ素ガスを2.7NL/hr流し、反応を行なった。3時間後、反応ガスを水酸化カリウム水溶液およびヨウ化カリウム水溶液でフッ化水素およびフッ素ガスを除去し、次いでガスクロマトグラフにて組成分析を行なったところ、ガス組成は次の通りであった。

## 【0052】

|                                  |         |                                   |         |
|----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|
| CF <sub>4</sub>                  | 0.4870  | CF <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>   | 49.6001 |
| CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> | 49.9126 | CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F | <0.0001 |
| 含塩素化合物                           | <0.0002 |                                   |         |

単位：vol%

次に、上記のフッ化水素およびフッ素ガスを除去した後のガスをシリンダーを冷却しながら回収し、蒸留することによってCF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、およびCF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>を分離し、それぞれを低沸カットおよび高沸カットし、製品をガスクロマトグラフおよびGC-MSで分析したところ、CF<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>の純度は99.9999vol%以上であり、またCF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>の純度は99.9998vol%であり、高純度製品を取得することができた。

## 【0053】

## 実施例3

内径1インチ、長さ1mのインコネル600型反応器に触媒の調製例2で得られた触媒（触媒例2）80mlを充填し、窒素ガスを流しながら反応器温度を180℃に保持し、反応器入り口よりフッ化水素を10NL/hr供給し、次いで粗ペンタフルオロエタン（原料例2）を反応器に72NL/hr供給し、その後窒素ガスの供給を停止し、約4時間後、排出ガスをアルカリ水溶液で酸分除去後、ガスクロマトグラフを用いて分析したところ、次のような組成を有していた。

## 【0054】

|                                   |         |                                   |         |
|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|
| CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>  | 95.3734 | CF <sub>3</sub> CHClF             | 4.2156  |
| CF <sub>3</sub> CHCl <sub>2</sub> | 0.0056  | CF <sub>3</sub> CClF <sub>2</sub> | 0.3422  |
| CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>   | 0.0176  | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>    | 0.0133  |
| CF <sub>2</sub> =CClF             | <0.0002 | CF <sub>2</sub> =CHF              | <0.0001 |
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F | 0.0012  | その他                               | 0.0308  |

単位：vol%

上記の結果から明らかなように、粗ペンタフルオロエタン中の不飽和化合物は約99%を除去（転化）することができた。

## 【0055】

## 実施例4

内径1インチ、長さ1mのインコネル600型反応器に触媒の調製例3で得られた触媒（触媒例3）80mlを充填し、窒素ガスを流しながら反応器温度を180℃に保持し、反応器入り口よりフッ化水素を10NL/hr供給し、次いで粗1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（原料例1）36NL/hrと粗ペンタフルオロエタン（原料例2）36NL/hrを反応器入り口で混合して反応器に供給し、その後窒素ガスの供給を停止し、約4時間後、排出ガスをアルカリ水溶液で酸分除去後、ガス組成をガスクロマトグラフで

分析したところ、含有されていた不飽和化合物は約 99 % が除去（転化）できた。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明は、低温用冷媒、エッチングガスやクリーニングガスとして有利に利用することができる 1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンおよびペンタフルオロエタンの製造に有用である。